



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 08 240 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 41 08 240.0
㉑ Anmeldetag: 14. 3. 91
㉒ Offenlegungstag: 17. 9. 92

⑤1 Int. Cl. 5:
D 06 P 1/22
D 06 P 1/30
// D 06 P 3/60, 3/82,
1/673, 3/87, 1/651,
1/52, C 09 B 9/00,
49/00, 5/48, 3/78, 3/22

DE 41 08 240 A 1

㉑1 Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉑2 Erfinder:
Kochanek, Wolfgang, Dr., 6730 Neustadt, DE;
Schlueter, Harald, 6719 Weisenheim, DE; Nahr,
Uwe, Dr., 6701 Dannstadt-Schauernheim, DE

㉑4 Verfahren zum Färben mit Küpen- oder Schwefelfarbstoffen

㉑5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben mit Küpen- oder Schwefelfarbstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Reduktionsmittel Alkalitetracarbonylferrat oder $\text{ME}_2[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$ in Gegenwart von Komplexbildungsmitteln für Eisen verwendet, wobei Me ein Alkalimetall ist.

Best Available Copy

DE 41 08 240 A 1

Beschreibung

Es ist bekannt, daß man Textilmaterial mit Küpen- oder Schwefelfarbstoffen in Gegenwart von Reduktionsmitteln und Alkali färben kann, wenn als Reduktionsmittel Verbindungen wie Natriumdithionit und/oder Propan-2-on-3-ol (Hydroxyaceton), Natriumborhydrid und/oder Thioharnstoffdioxid oder Mischungen solcher Reduktionsmittel verwendet.

Üblicherweise werden die textilen Materialien, die aus Cellulosefasern bestehen oder Cellulosefasern in Mischung mit Synthefasern enthalten dabei mit Küpenfarbstoffen in alkalisch-wäßrigem Medium in Anwesenheit von Reduktionsmitteln und gegebenenfalls weiteren üblichen Hilfsstoffen bei Temperaturen von beispielsweise 20 bis 115°C behandelt, anschließend stellt man die Färbungen dadurch fertig, daß man das textile Material spült, oxidiert und seift. Die bekanntesten Reduktionsmittel, die bei Küpenfärbungen von Cellulosefasern enthaltenden textilen Materialien verwendet werden, sind Natriumdithionit, Thioharnstoffdioxid (Formamidinsulfinsäure) und Hydroxyaceton.

Die Erfindung betrifft nun ein Verfahren zum Färben mit Küpen- oder Schwefelfarbstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Reduktionsmittel Alkalitetracarbonylferrat oder $\text{Me}_2[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$ in Gegenwart von Komplexierungsmitteln für Eisen verwendet, wobei Me ein Alkalimetall ist.

Als Substrate eignen sich Cellulose oder cellulosehaltige Gewebe.

Synthefasern, die in Mischung mit Cellulosefasern in den textilen Materialien vorliegen, sind beispielsweise Polyesterfasern oder synthetische Polyamidfasern. Die Fasern aus natürlicher oder regenerierter Cellulose werden mit Küpenfarbstoffen oder Schwefelfarbstoffen gefärbt. Bei den Küpenfarbstoffen handelt es sich hauptsächlich um anthrachinoide und indigoide Farbstoffe. Küpenfarbstoffe sind seit langem im Handel erhältlich und im Color Index dokumentiert, vgl. Colour Index, 3. Auflage, 1971, Band 3, Seiten 3719 – 3844 und Band 4, C.I.Nr. 58 000 – 74 000, Society Dyers and Colorists, England.

Carbonylferrate können für alle Verfahren zum Färben von Cellulosefasern mit Küpen- oder Schwefelfarbstoffen bzw. alle Verfahren zum Färben von Mischungen von Cellulosefasern mit Synthefasern mit Küpen- und Dispersionsfarbstoffen eingesetzt werden.

Tetracarbonylferrate können sowohl als isolierte Substanz, als auch als alkalische Lösung verwendet werden. Vorzugsweise wird eine 22%ige Lösung von z. B. Natriumtetracarbonylferrat in Natronlauge eingesetzt. Diese Lösung zeichnet sich dadurch aus, daß sie im Verhältnis 1 : 1 in Färberezepten gegen Hydrosulfit ausgetauscht werden kann. An Komplexierungsmitteln können Komplexbildner auf Basis Nitritotriessigsäure, Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure sowie Salzen von Hydroxycarbonsäuren, vorzugsweise Natriumgluconat und Natriumglucoheptonat je nach Verfahren und Wirksamkeit im molaren Verhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 5 bezogen auf Eisen eingesetzt werden.

Bevorzugt verwendet man als Komplexierungsmittel Natriumglucoheptonat, da dies biologisch vollständig abgebaut wird.

Die Färbungen mit Natriumtetracarbonylferrat als Reduktionsmittel und Natriumglucoheptonat als Komplexierungsmittel werden unter den für Natriumdithionit üblichen Bedingungen durchgeführt und lassen sich deshalb problemlos in bestehende Rezepte und Verfahren integrieren.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Reduktionsmittelsystems liegen in einer schnelleren Verküpfung der Farbstoffe, in der Vermeidung sulfathaltiger Abwässer, sowie in der einfachen Dosierbarkeit als Lösung.

Die Verküpfung der Farbstoffe wird wie üblich durchgeführt, als Temperaturbereich sind 20 bis 115°C zu nennen.

Die Reduktionsmittel sind für alle bei Küpen- und Schwefelfarbstoffen gebräuchlichen Färbeverfahren anwendbar.

Infolge des hohen Reduktionsvermögens der erfindungsgemäß zu verwendenden Reduktionsmittel kann man schon bei relativ niedriger Temperatur verküpfen, bezüglich der Mengenverhältnisse sind gegenüber anderen Reduktionsmitteln keine Abweichungen zu beachten.

Die Komplexierungsmittel werden in einer solchen Menge zugesetzt, daß die entstehenden Eisenionen gebunden werden.

Man erhält erfindungsgemäß Färbungen, die den mit anderen Reduktionsmitteln erzielten gleichwertig sind.

Aus der deutschen Patentschrift 4 41 179 ist die Verküpfung von Indigo mit Eisenpentacarbonyl in Gegenwart von Natronlauge bekannt, man erhält jedoch beim Färben von Cellulosegeweben mit einer solchen Küpe keine brauchbaren Färbungen.

In den folgenden Beispielen beziehen sich Angaben über Prozente auf das Gewicht.

Beispiel 1

In einer Overflow-Färbemaschine werden 1500 l Wasser von 60°C vorgelegt und 200 kg Maschenware aus Baumwollfasermaterial eingefahren. Nach dem Zusatz eines Dispergiertmittels und Schutzkolloids auf Basis der Natriumsalze von Polyacrylsäurecopolymeren wird die wäßrige Dispersion von 1,5% Vat Green 1 (C.I. 59 826) der Flotte zugegeben. Während eines Zeitraumes von 15 Minuten wird die mit einer Geschwindigkeit von 150 m/min umlaufende Maschenware mit dem Farbstoffpigment imprägniert. Daraufhin werden in der nachfolgend genannten Reihenfolge

20 ml/l Natronlauge 38 Be,

1 g/l eines oligomeren basischen Kondensationsproduktes als Egalisiermittel und
0,3 g/l eines alkalibeständigen handelsüblichen Entschäumers

zugesetzt.

Zur gleichmäßigen Verteilung dieser Zusätze auf der Ware wird während 10 Minuten weiterbehandelt. Dann werden 2,5 g/l einer 22%igen Lösung von Natriumtetracarbonylferrat in 32,5%iger Natronlauge als Reduktionsmittel sowie 0,5 g/l Natriumglucoheptonat als Komplexierungsmittel zugesetzt und 45 Minuten bei einer Temperatur von 60°C behandelt.

Zur Fertigstellung der Färbung wird schließlich fünf Minuten im Überlauf mit kaltem Wasser gespült und nachfolgend durch Zugabe eines Oxidationsmittels oxidiert. Nach einem kochenden Seifprozeß wird die Ware warm gespült.

Man erhält eine egale Grünfärbung auf Baumwolle. Werden anstatt 2,5 g/l einer 22%igen Lösung von Natriumtetracarbonylferrat in 32,5%iger Natronlauge und 0,5 g/l Natriumglucoheptonat als Komplexierungsmittel 10 g/l Natriumdithionit als Reduktionsmittel eingesetzt, so wird eine in Farbton, Farbtiefe und Echtheiten vergleichbare Grünfärbung erhalten.

Beispiel 2

50 kg Baumwollgewebe wird in einem Foulard mit einer Klotzflotte versehen, die

50 g/l Vat Blue 6 (C.I. 69 825),

2 g/l Vat Violett 9 (C.I. 60 005),

10 g/l eines Mischpolymerisates auf Acrylsäurebasis als Antimigrationsmittel und

2 g/l eines Gemisches aus Phosphorsäureestern und oxethylierten Verbindungen als schaumarmes Netzmittel

enthält.

Nach dem Klotzen wird auf 70% abgequetscht und die Ware im IR-Schacht vorgetrocknet. Nach der endgültigen Trocknung in einer Hotflue wird die Ware in einem Chemikalienauftraggefäß mit

10 g/l einer 22%igen Lösung von Natriumtetracarbonylferrat in 32,5%iger Natronlauge als Reduktionsmittel,

1 g/l Natriumglucoheptonat als Komplexierungsmittel und

80 ml/l Natronlauge 38 Be

versehen, Flottenaufnahme 80%. Der Farbstoff wird in einem Dämpfer bei einer Temperatur von 99°C (Satt-dampf-atmosphäre) auf der Ware fixiert.

Zur Fertigstellung wird die Färbung in einer Breitwaschmaschine gespült, oxidiert, kochend geseift und neutralisiert.

Man erhält eine blaue Färbung mit gutem Warenbild. Farbton, Farbtiefe und Echtheiten entsprechen der Färbung, in der statt 10 g/l 22%ige Natriumtetracarbonylferratlösung in 32,5%iger Natronlauge und 0,1 g/l Natriumglucoheptonat als Komplexierungsmittel 40 g/l Natriumdithionit als Reduktionsmittel eingesetzt wurden.

Beispiel 3

In einem handelsüblichen Kreuzspulfärbeapparat wird vorgebleichtes Baumwollgarn bei einem Flottenverhältnis von 1 : 15 mit einem Bad folgender Zusammensetzung gefärbt:

0,8% Vat Green 1,

17 ml/l Natronlauge 38 Be,

1 g/l 22%ige Natriumtetracarbonylferratlösung in 32,5%iger Natronlauge als Reduktionsmittel,

0,2 g/l Natriumglucoheptonat als Komplexierungsmittel und

1 g/l Natriumpolyacrylat mit einer Viskosität von 35 mPas (30%ige wäßrige Lösung bei 20°C).

Nachdem man das oben beschriebene Bad in etwa 30 Minuten von Raumtemperatur auf 60°C erwärmt hat, wird das Garn in der Flotte 40 Minuten bei 60°C gefärbt. Während des Färbens wird die Flotte laufend umgepumpt. Die Färbung wird wie üblich fertiggestellt, nämlich durch Spülen mit Wasser im Überlauf, dann 20minütiges Oxidieren mit 1 ml/l Wasserstoffsuperoxid (40%) bei 60°C und 20 Minuten dauerndes kochendes Seifen in einer Flotte mit 0,5 g/l eines Anlagerungsproduktes von 25 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C₁₂/C₁₈-Fettalkohols.

Man erhält ein gleichmäßig grüngefärbtes Garn mit sehr guter Durchfärbung und sehr guten Echtheiten. Die gute Egalität der Kreuzspul-Färbung wurde durch Verstricken der Innenlagen gegen die Außenlagen einer Kreuzspule überprüft.

Wird die Färbung anstelle von 1 Teil 22%iger Natriumtetracarbonylferratlösung und 0,2 Teile Natriumglucoheptonat mit 4 g/l Natriumdithionit als Reduktionsmittel durchgeführt, so erhält man eine in Farbton, Farbtiefe und Echtheiten vergleichbare Färbung.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben mit Küpen- oder Schwefelfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Reduktionsmittel zur Verküpfung Alkalitetracarbonylferrat oder $\text{Me}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ in Gegenwart von Komplexierungsmitteln für Eisen verwendet, wobei Me ein Alkalimetall ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Natriumtetracarbonylferrat und Natriumglucoheptonat im Molverhältnis 3 : 1 bis 1 : 2 verwendet.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart eines Netzmittels verküpt.